Über Para-Substitutionsprodukte des Diphenyläthers, Diphenylthioäthers und Diphenylamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt

von

Friedrich H. Weber

aus Darmstadt.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Halle a. d. S.

L. C. Wittich'sche Hofbuchdruckerei in Darmstadt.

1914.

Referent: Prof. Dr. Vorländer.

Meinen lieben Eltern!

Inhalt.

Seite

Einleitung und theoretischer Teil 7
Experimenteller Teil 12
A. **Derivate des Diphenyläthers** 12
I. Derivate des p.p′-Diamidodiphenyläthers 16
1. p.p′-Diamidodiphenylätherdiacetat 16
2. Kondensation von p.p′-Diamidodiphenyläther mit Aldehyden 16
3. Oxydation von p.p′-Diamidodiphenyläther 18
II. Oxyazoverbindungen des Diphenyläthers 20
III. p.p′-Dijoddiphenyläther 21
IV. Derivate des p.p′-Dioxydiphenyläthers 22
1. Acetyl- und Benzoylverbindung 22
2. Oxydation von p.p′-Dioxydiphenyläther 22
V. Kondensation von p-Amidodiphenyläther mit Aldehyden 23
VI. p.p′-Nitroamidodiphenyläther und Kondensation mit Aldehyden . 25
VII. p.p′-Methoxynitrodiphenyläther und Derivate 28
1. p.p′-Methoxynitrodiphenyläther 28
2. p.p′-Dimethoxyazodiphenyläther 29
3. p.p′-Methoxyamidodiphenyläther und Kondensation mit Aldehyden 30
B. **Derivate des Diphenylthioäthers** 32
I. p.p′-Dinitrodiphenylthioäther 32
II. p.p′-Diamidodiphenylthioäther 34
1. Kondensation mit Aldehyden 34
2. Diazotierung und Kuppelung mit Phenol 36
III. p.p′-Nitroamidodiphenylthioäther 37
1. Kondensation mit Aldehyden 37
2. Diazotierung und Kuppelung mit Phenol 39
C. **Derivate des Diphenylamins** 40
I. Kondensation von p-Monoamidodiphenylamin mit Aldehyden . . 40
II. Kondensation von p.p′-Diamidodiphenylamin mit Aldehyden . . 41

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546024_0028

Einleitung und theoretischer Teil.

Nach Versuchen von Wolferts[1]) hat der Diphenyläther,

$$C_6H_5—O—C_6H_5$$

nur eine sehr geringe Neigung kristallinisch flüssige Parasubstitutionsprodukte zu liefern. Wolferts prüfte den p-Azoxyphenyläther,

$$C_6H_5.O.C_6H_4.\overset{\displaystyle O}{\overset{\diagdown\!\diagup}{N.N}}.C_6H_4.O.C_6H_5$$

den p-Anisalaminophenyläther,

$$CH_3.O.C_6H_4.CH{:}N.C_6H_4.O.C_6H_5$$

und das p-Phenoxybenzalazin,

$$C_6H_5.O.C_6H_4.CH{:}N.N{:}CH.C_6H_4.O.C_6H_5$$

und fand keine kristallinisch flüssige Phasen bei diesen Körpern, obgleich sie die für kristallinisch flüssige Substanzen günstige lineare Struktur aufweisen.

Ich habe auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Vorländer p.p'-Disubstitutionsprodukte des Diphenyläthers dargestellt, um durch Verlängerung der Kette den kristallinisch flüssigen Zustand zu erzwingen. Ferner wurden zum Vergleich die entsprechenden Derivate des Diphenylthioäthers und des Diphenylamins aufgebaut.

Ullmann[2]) war es gelungen, den Diphenoxydiphenyläther,

$$C_6H_5.O.C_6H_4.O.C_6H_4.O.C_6H_5$$

darzustellen, indem er auf ein Mol. p.p'-Dibromphenyläther zwei Mol. Phenolkalium in Gegenwart von Kupferpulver einwirken ließ. Derivate dieses Äthers sollten auf folgendem Wege zu gewinnen sein:

$$NO_2.C_6H_4.O.C_6H_4.NO_2 \longrightarrow$$
$$NH_2.C_6H_4.O.C_6H_4.NH_2 \longrightarrow$$
$$HO.C_6H_4.O.C_6H_4.OH \longrightarrow$$
$$KO.C_6H_4.O.C_6H_4.OK + 2\,\text{Mol. } NO_2.C_6H_4.Cl \longrightarrow$$
$$NO_2.C_6H_4.O.C_6H_4.O.C_6H_4.O.C_6H_4.NO_2.$$

[1]) Dissertation Halle 1909.

[2]) A. 350, 83ff.

Der p.p′-Dinitrodiphenyläther sollte also reduziert, das Diamin über die Diazoverbindung in das p.p′-Dioxyderivat verwandelt und dieses mit p-Nitrochlorbenzol umgesetzt werden.

Haeussermann und Teichmann[1]) haben den p.p′-Dioxydiphenyläther bereits dargestellt, aber nur in sehr geringen Ausbeuten erhalten. Ich versuchte nun das Verfahren zu verbessern, aber mit negativem Erfolge, da die Beständigkeit der Diazoverbindung aus p.p′-Diamidodiphenyläther der Zerlegung in die Hydroxylverbindung große Schwierigkeiten macht. Der Dioxydiphenyläther eignet sich demnach nicht zu weiteren Synthesen. Viel zugänglicher ist der p.p′-Diamidodiphenyläther; daraus sollten durch Kondensation mit aromatischen Aldehyden kristallinisch flüssige Derivate hervorgehen. Ich erhielt die Kondensationsprodukte des Diamidodiphenyläthers mit Benzaldehyd

$$C_6H_5.CH:N.C_6H_4.O.C_6H_4.N:CH.C_6H_5$$

Anisaldehyd

$$CH_3O.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.O.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.OCH_3$$

p-Aethoxybenzaldehyd

$$C_2H_5O.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.O.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.OC_2H_5$$

Zimtaldehyd

$$C_6H_5.CH:CH.CH:N.C_6H_4.O.C_6H_4.N:CH.CH:CH.C_6H_5$$

und p-Nitrobenzaldehyd

$$NO_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.O.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.NO_2.$$

Mit diesen Aldehyden habe ich ferner kondensiert den Mono-p-amidodiphenyläther

$$NH_2.C_6H_4.O.C_6H_5$$

den p.p′-Nitro-amidodiphenyläther (nur mit Benzaldehyd und p-Aethoxybenzaldehyd)

$$NO_2.C_6H_4.O.C_6H_4.NH_2$$

und den p.p′-Methoxyamidodiphenyläther

$$CH_3O.C_6H_4.O.C_6H_4.NH_2.$$

Außerdem untersuchte ich auf kristallinisch flüssige Eigenschaften das Diacetat des p.p′-Diamidodiphenyläthers,

$$CH_3.CO.NH.C_6H_4.O.C_6H_4.NH.CO.CH_3$$

die Diacetyl- und Dibenzoylverbindungen des p.p′-Dioxydiphenyläthers

$$CH_3.COO.C_6H_4.O.C_6H_4.OOC.CH_3,$$
$$C_6H_5.COO.C_6H_4O.C_6H_4.OOC.C_6H_5$$

---

[1]) B. 29, 1448.

und die hochmolekularen acetylierten und benzoylierten Verbindungen des diazotierten und mit Phenol gekuppelten p.p′-Diamidodiphenyläthers

$CH_3.COO.C_6H_4.N{:}N.C_6H_4.O.C_6H_4.N{:}N.C_6H_4.OOC.CH_3$,

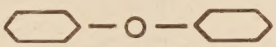
$C_6H_5.COO.C_6H_4.N{:}N.C_6H_4.O.C_6H_4.N{:}N.C_6H_4.OOC.C_6H_5$.

Von diesen sämtlichen Verbindungen ist in auffallender Weise nur eine einzige kristallinisch flüssig. Es ist dies der Di-p-Nitrobenzal-p.p′-Diamidodiphenyläther

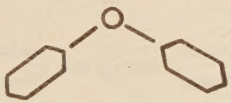
$NO_2.C_6H_4.CH{:}N.C_6H_4.O.C_6H_4.N{:}CH.C_6H_4.NO_2$

und dieser ist nur monotrop kristallinisch flüssig.

Da andere Arylidenverbindungen aus p-Diaminen (p-Phenylendiamin[1]), p.p′-Diamidoazobenzol[1]), Benzidin[2]), p.p′-Diamidostilben -tolan und -dibenzyl[3])) fast alle kristallinisch flüssig sind, so kann man vermuten, daß der Sauerstoff zwischen beiden Phenylgruppen des Diphenyläthers großen Einfluß auf die räumliche Gestaltung des Moleküls hat. Möglicherweise sitzen die beiden Aryle nicht linear am Sauerstoff, wie man gewöhnlich annimmt,



sondern winkelförmig



Zum Vergleich untersuchte ich die analogen Körper aus der Reihe des Diphenylthioäthers. Der Erfolg aber war ebenfalls negativ. Selbst der Di-p-Nitrobenzal-p.p′-Diamidodiphenylthioäther

$NO_2.C_6H_4.CH{:}N.C_6H_4.S.C_6H_4.N{:}CH.C_6H_4.NO_2$

ist nicht kristallinisch flüssig. Der Schwefel zwischen beiden Phenylresten hat demnach einen ähnlichen Einfluß wie der Sauerstoff.

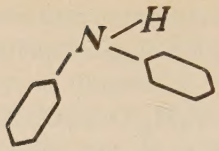
Von Interesse war nun der Vergleich der Derivate des Diphenylamins mit denen der Äther. Daß die Radikale am Stickstoff in den Aminen winkelförmig haften, gilt als sehr wahrscheinlich.

---

[1]) Vorländer und V. Bertleff, Dissertation Halle 1908.

[2]) Gattermann, A. 347, 347ff., Chem. Zentralbl. 1906, II, S. 603.

[3]) Vorländer und Janecke, Dissertation Halle 1910.



Ich habe die folgenden neuen Derivate dargestellt und geprüft:
Dianisal-p.p′-Diamidodiphenylamin

$$CH_3O.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.NH.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.OCH_3$$

Di-p-aethoxybenzal-p.p′-Diamidodiphenylamin

$$C_2H_5O.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.NH.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.OC_2H_5$$

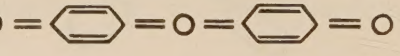
und das Di-p-Nitrobenzal-p.p′-Diamidodiphenylamin

$$NO_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.NH.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.NO_2.$$

Wenn auch hier bei dem p.p′-Diamidodiphenylamin nicht so stark enantiotrope, kristallinisch flüssige Phasen wie bei dem Benzidin, Diamidostilben und p-Phenylendiamin hervorgehen, so befinden sich immerhin mehrere kristallinisch flüssige Substanzen unter den Diarylidendiamidodiphenylaminen. Das NH zwischen den Phenylgruppen ist somit für den kristallinisch flüssigen Zustand günstiger als O und S.

(Siehe die Tabelle Seite 11.)

Versuche, aus dem p.p′-Dioxydiphenyläther ein Chinon von der Formel



darzustellen, sind mißlungen. Bei sämtlichen Versuchen entstand infolge einer Spaltung des Moleküls das gewöhnliche, bekannte Chinon.

Aldehyde	p.p′-Diamidodiphenyl-äther	p.p′-Diamidodiphenyl-thioäther	p.p′-Diamidodiphenyl-amin	p.p′-Diamidostilben [1])
Benzaldehyd	F = 180,5° — 181° nicht kr. fl.	F = 178° nicht kr. fl.	F = 182° nicht kr. fl.	F_1 = 246 — 247°. F_2 = 320 — 322° enantiotrop kr. fl.
Zimtaldehyd	F = 210° nicht kr. fl.	F = 183° nicht kr. fl.	F = 224° nicht kr. fl.	F_1 = 261°. F_2 = über 270° enantiotrop kr. fl.
Anisaldehyd	F = 234½° nicht kr. fl.	F = 206½° nicht kr. fl.	F = 239° monotrop kr. fl.	F_1 = 236 — 238°. F_2 über 360° enantiotrop kr. fl.
p-Aethoxbenz-aldehyd	F = 217° nicht kr. fl.	F = 196° nicht kr. fl.	F_1 = 223°. F_2 = 225° enantiotrop kr. fl.	F_1 = 243 — 244°. F_2 = über 360° enantiotrop kr. fl.
p-Nitrobenz-aldehyd	F = 193° monotrop kr. fl.	F = 186° nicht kr. fl.	F = 214° monotrop kr. fl.	F_1 = 226 — 227°. F_2 = ca. 255°. enantiotrop kr. fl.
p-Methylbenz-aldehyd [2])	F = 206° nicht kr. fl.	F = 198° nicht kr. fl.	F = 216 — 217° monotrop kr. fl.; nur an kl. Tröpfchen	F_1 = 249°. F_2 = über 350° enantiotrop kr. fl.

F = Schmelzpunkt; kr. = kristallinisch; fl. = flüssig.

[1]) Janecke, Dissertation Halle 1910.

[2]) Die drei p-Methylbenzalverbindungen sind von Herrn cand. chem. Hellthaler, Assistent am Chemischen Institut der Universität Halle, dargestellt und zum Vergleich hier mit aufgenommen worden.

Experimenteller Teil.

A. Derivate des Diphenyläthers.

Darstellung von p.p'-Dinitrodiphenyläther.

Zum erstenmal ist dieser Äther von Hoffmeister[1]) dargestellt worden, indem er Phenyläther in rauchender Salpetersäure auflöste. Einen ganz anderen Weg zur Darstellung des p.p'-Dinitrodiphenyläthers schlugen Haeussermann und Teichmann[2]) ein; sie kondensierten p-Chlornitrobenzol mit p-Nitrophenolkalium und gelangten zu einem Körper, der sich mit dem von Hoffmeister dargestellten p.p'-Dinitrodiphenyläther identisch erwies. Da das Verfahren von Haeussermann das vorteilhafteste ist, schlug ich letzteren Weg ein, um den Dinitrodiphenyläther darzustellen. Im wesentlichen habe ich mich genau an die Vorschriften von Haeussermann und Teichmann gehalten und nur einige Abweichungen vorgenommen.

p-Nitrophenolkalium, welches durch Auflösen von p-Nitrophenol in Alkohol und fällen mit konzentrierter Kalilauge erhalten wird, wurde im Trockenschrank bei 135°—140° getrocknet, um es von Kristallwasser zu befreien, welches es bei 120°—130° (nach Fritzsche)[3]) verliert.

100 g fein zerriebenes, getrocknetes p-Nitrophenolkalium wurden in kleinen Portionen allmählich in 200 g p-Nitrochlorbenzol (Haeussermann nimmt die vierfache Menge p-Nitrochlorbenzol) eingetragen, welches im Ölbad in einem Kolben auf 225°—235° erhitzt war. — Statt p-Nitrochlorbenzol kann man auch p-Nitrobrombenzol verwenden. — Das Gemisch wurde alsdann noch 6—7 Stunden auf 235° gehalten. Nach dem Erkalten zieht man Chlorkalium und unverändertes p-Nitrophenolkalium mit heißem Wasser aus und bläst das überschüssige p-Nitrochlorbenzol mit Wasserdampf ab. Der braune

[1]) A. 129, 208.
[2]) B. 29, 1448.
[3]) A. 110, 155.

Rückstand wurde mit heißem Aceton ausgezogen, und der p.p′-Dinitrodiphenyläther mit Wasser aus der Lösung in heißem Aceton gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol erhält man den Dinitrodiphenyläther in schwach gelb gefärbten Kristallen; Schmelzpunkt 143°. Die Ausbeute beträgt 115 g (70% der Theorie).

p.p′-Diamidodiphenyläther.

Hoffmeister[1]) hat diesen Körper durch Reduktion seines nitrierten Phenyläthers mit Zinn und Salzsäure erhalten. Denselben Körper erhielten Haeussermann und Teichmann[2]), indem sie den auf andere Weise dargestellten Dinitrophenyläther mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung reduzierten. Zur Gewinnung des Diamidodiphenyläthers verfuhr ich in gleicher Weise:

60 g p.p′-Dinitrodiphenyläther wurden in 300 ccm Weingeist suspendiert und 160 g granuliertes Zinn zugegeben. Unter zeitweiligem Erwärmen fügt man allmählich in kleinen Portionen 450 g konzentrierte Salzsäure hinzu und beendet die Reaktion nach dem Eintragen der Salzsäure auf dem Wasserbade. Das Ende der Reduktion sieht man daran, daß eine Probe der salzsauren alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser sich nicht trübt. Mit überschüssigem Alkali wurde nun das Zinnsalz gelöst und gleichzeitig das Amin gefällt. Dasselbe wird abgesaugt, in Aceton gelöst und daraus durch Ausspritzen mit Wasser erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 186°.

p.p′-Dioxydiphenyläther.

Diese Verbindung ist zum erstenmal von Haeussermann und Bauer[3]) dargestellt worden, indem sie die diazotierte Lösung des p.p′-Diamidodiphenyläthers verkochten. Dabei scheidet sich aber in großen Mengen ein Nebenprodukt ab, und von dem zu erwartenden Phenol entsteht sehr wenig. Ich habe verschiedene Veränderungen bei der Diazotierung des Diamins vorgenommen und gefunden, daß es nicht an der Art der Diazotierung, sondern an der Diazoverbindung des Diamins selbst liegt. Dieselbe ist nämlich äußerst beständig; im Vakuum eingedampft, behält sie die spezifischen Eigenschaften einer Diazoverbindung bei. Die

[1]) A. 159, 209.
[2]) B. 29, 1449.
[3]) B. 30, 739.

Nebenprodukte, die beim Verkochen der Diazoverbindung entstehen, sind harzartige braune Massen. Sie rühren wohl daher, daß der beim Kochen der diazotierten Lösung gebildete p.p'-Dioxydiphenyläther weiter mit der Diazoverbindung reagiert. Der ausgeschiedene harzartige braune Rückstand ist kaum löslich in Natronlauge, Natriumkarbonatlösung und verdünnter Schwefelsäure; zum Teil ist er löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Xylol, Äther, Aceton und Methylalkohol. In Petroläther ist er unlöslich und schmilzt nicht unterhalb 280°.

Diazotierung des Diamidodiphenyläthers.

a) Mit gasförmiger salpetriger Säure.

Die Lösung von 0,5 g Diamin in einem Gemisch von 2 g Schwefelsäure und 10 ccm Wasser wurde auf 50 ccm mit Wasser aufgefüllt. In diese Lösung leitet man gasförmige salpetrige Säure ein, die man aus Arseniger Säure und Salpetersäure, oder auch aus Natriumnitrit und Eisessig entwickelt. Man neutralisiert mit Baryumkarbonat, filtriert das Baryumsulfat ab und erhitzt die nunmehr neutrale Lösung zum Kochen. Der Versuch führte zu keinem befriedigenden Resultat, da sich braunrote Flocken in relativ großer Menge abschieden.

Einen weiteren Versuch führte ich derart aus, daß ich nicht mit Baryumkarbonat neutralisierte. In geringer Ausbeute erhält man dabei den Dioxydiphenyläther.

Untersuchung der Diazolösung.

Aus der mit gasförmiger salpetriger Säure diazotierten Lösung wurde in der Kälte (ca. $+2^0$ bis 3^0) zunächst durch Einleiten von Kohlensäure die überschüssige salpetrige Säure so gut wie möglich verdrängt, und auch beim nachherigen Erwärmen der Diazolösung auf dem Wasserbade dauernd Kohlendioxyd durch dieselbe geleitet.

Bei 80° gibt die Lösung bei wenig Zusatz von Alkali eine braunrote Fällung, die dann bei reichlichem Zusatz von Alkali beständig bleibt. Ist sofort ein Überschuß an Alkali vorhanden, so färbt sich die Lösung blutrot und es fällt auf Zusatz von Mineralsäure ein brauner voluminöser Körper aus.

Bei 85° beginnt die Lösung stark trüb zu werden und

bei 100° scheiden sich rotbraune Flocken in großen Mengen ab (etwa $^2/_3$ des angewendeten Diamins).

Nach 5 Stunden ist die Diazolösung selbst bei starkem Kochen noch nicht vollständig zersetzt.

b) Diazotierung mit Natriumnitrit.

Analog der Diazotierung des Benzidins[1]) wurde die Lösung von 1 g p.p′-Diamidodiphenyläther in einem warmen Gemisch von 2 g konzentrierter Schwefelsäure und 20 g Wasser nach dem Erkalten (Abscheidung des Sulfats in fein verteilter Form) auf 100 ccm verdünnt und allmählich mit einer Lösung von 0,8 g Natriumnitrit in 4 g Wasser versetzt. Nach dem Eintragen der Nitritlösung wurde 20 Minuten Wasserdampf durchgeblasen und heiß filtriert. Beim Erkalten scheidet sich aber nichts aus. Mit dieser Lösung stellte ich verschiedene Versuche an, aus denen hervorgeht, daß ein phenolartiger Körper vorlag.

Die Lösung gab:

Mit starkem Alkali dunkelrote Färbung, mit Ammoniak und Sodalösung eine Fällung eines voluminösen braunen Körpers, der sich in Schwefelsäure mit kirschroter Farbe löst. Er ist unlöslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Xylol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol, Amylacetat und Essigäther; wenig löslich in Salzsäure; die salzsaure Lösung ist schwach rosa gefärbt. Löslich ist der Körper in Wasser, Schwefelsäure und Anilin.

Erhitzt man die Lösung mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd, so entsteht Trübung, die sich in der Kälte nicht mehr verliert. Nach einiger Zeit, besonders aber beim Schütteln, scheiden sich rotbraune Flocken aus, die sich mit Äther ausschütteln lassen. Nach dem Abdunsten des Äthers bleiben braune Tropfen zurück, die chinonartigen Geruch besitzen. Auch mit Bleisuperoxyd oxydiert gibt die Lösung chinonartigen Geruch, was darauf hinweist, daß sich wohl p.p′-Dioxydiphenyläther in geringen Mengen gebildet hatte, da derselbe, wie später ausgeführt werden soll, bei der Oxydation in Chinon zerfällt. Die Schwierigkeit, den diazotierten p.p′-Diamidodiphenyläther in den p.p′-Dioxydiphenyläther überzuführen, liegt also daran, daß die Diazolösung äußerst beständig ist. Deshalb versuchte ich durch Erhöhen der Temperatur eine schnellere Zerlegung herbeizuführen.

Die Lösung von 2 g diazotiertem p.p′-Diamidodiphenyläther wurde in ein Gemisch von 80 ccm Schwefelsäure und 40 ccm Wasser

[1]) B. 22, 335.

bei 140° unter ständigem Rühren mit der Turbine allmählich eingetropft. Jeder Tropfen ruft in der heißen Lösung lebhafte Stickstoffentwicklung hervor und die Abscheidung von Harz ist bedeutend geringer. Aus 2 g Diamin wurden 0,4 g p.p′-Dioxydiphenyläther erhalten, der bei 161° schmilzt.

I. Derivate des p.p′-Diamidodiphenyläthers.

1. p.-p′-Diamidodiphenylätherdiacetat.

$CH_3CO.NH.C_6H_4.O.C_6H_4.NH.OC.CH_3$.

4 g p.p′-Diamidodiphenyläther wurden mit 10 g Eisessig 7 Stunden lang am Rückflußkühler in gelindem Sieden gehalten, bis eine Probe beim Abkühlen völlig erstarrt. Dann gießt man in dünnem Strahl in Wasser, das mit verdünnter Salzsäure etwas angesäuert ist. Dabei scheidet sich das Diacetat ab. Nach dem Reinigen mit Tierkohle und mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser schmilzt der Körper bei 225½°.

Mikr. B.:[1]) Tafelige Prismen und Tafeln mit nahezu rechtwinkeligen Endkanten; beim Schmelzen und Erstarren nicht kr. fl.

Analyse:

0,2020 g Substanz gaben 0,5020 g CO_2 und 0,1038 g H_2O.
0,2052 g Substanz gaben bei 14° und 760 mm 17,6 ccm N.
0,1962 g Substanz gaben bei 15° und 750 mm 17,2 ccm N.

Für die Formel $C_{16}H_{16}O_3N_2$

berechnet:	gefunden:	I	II
C = 67,6 %		67,8 %	—
H = 5,7 %		5,8 %	—
N = 9,9 %		10,2 %	10,3 %

2. Kondensation von p.p′-Diamidodiphenyläther mit Aldehyden.

a) Dibenzal-p.p′-Diamidodiphenyläther.

$C_6H_5.CH:N.C_6H_4.O.C_6H_4.N:CH.C_6H_5$.

Man gibt zu einer Lösung von 3 g Diamidodiphenyläther (1 Mol.) in heißem Alkohol 3,5 g Benzaldehyd (2 Mol.) hinzu und erwärmt die Mischung etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich die Dibenzalverbindung ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 180,5°—181° schmilzt.

[1]) Mikroskopische Beobachtung (Mikr. B.)

Mikr. B.: Beim Aufschmelzen nicht kr. fl.; beim Erstarren auch nicht kr. fl.; beim Wiederaufschmelzen der aus der Unterkühlung entstandenen festen Kristalle scheint eine zweite feste Phase sich zu bilden.

Analyse:

0,2150 g Substanz gaben 0,6528 g CO_2 und 0,1028 g H_2O.
0,2024 g Substanz gaben bei 13° und 760 mm 12,8 ccm N.
0,2172 g Substanz gaben bei 14° und 760 mm 14,0 ccm N.

Für die Formel $C_{26}H_{20}ON_2$

berechnet:	gefunden:	I	II
C = 82,9 %		82,8 %	—
H = 5,4 %		5,35 %	—
N = 7,5 %		7,5 %	7,7 %

b) Dicinnamyliden-p.p'-Diamidodiphenyläther.

Die Lösung von 0,5 g p.p'-Diamidodiphenyläther und 0,9 g Zimtaldehyd (etwas mehr als 2 Mol.) in Alkohol wurde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich der Di-Cinnamylidendiamidodiphenyläther aus. Mehrmals aus Amylalkohol umkristallisiert, schmilzt er bei 210°.

Mikr. B.: Undeutliche Blättchen. Beim Aufschmelzen nicht kr. fl.; beim Erstarren entweder doppelbrechende, dem Aussehen nach wachsartige Masse oder tafelige Kristalle. Die wachsartige Masse scheint beim Anheizen in tafelige Kristalle überzugehen.

c) Dianisal-p.p'-diamidodiphenyläther.

0,5 g p.p'-Diamidodiphenyläther wurden in Alkohol gelöst und mit 0,8 g Anisaldehyd kondensiert. Beim Erkalten der heißen Lösung fällt der Dianisaldiamidodiphenyläther in weißen glänzenden Blättchen aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt der Körper bei 234½°.

Mikr. B.: Nicht kr. fl.

Analyse:

0,2318 g Substanz gaben bei 13° und 760 mm 12,8 ccm N.
0,2298 g Substanz gaben bei 14° und 760 mm 13,0 ccm N.

Für die Formel $C_{28}H_{24}O_3N_2$

berechnet:	gefunden:	I	II
N = 6,4 %		6,6 %	6,7 %

d) Di-p-Aethoxybenzal-p.p'-diamidodiphenyläther.

Man kocht das Gemisch von 1 g p.p'-Diamidodiphenyläther und 1,5 g p-Aethoxybenzaldehyd in heißer alkoholischer Lösung

etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich die p-Aethoxybenzalverbindung aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmilzt sie bei 217°.

Mikr. B.: Täfelchen. Nicht kr. fl. Vielleicht sind zwei feste Phasen vorhanden; die Erscheinung ist deutlicher als bei der Zimtaldehydverbindung, beruht aber möglicherweise nur auf Sammelkristallisation.

e) Di-p-nitrobenzal-p.p′-diamidodiphenyläther.

$$NO_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.O.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.NO_2.$$

Zu einer Lösung von 3 g p-Nitrobenzaldehyd in 10 ccm heißem Alkohol gibt man 2 g des in heißem Alkohol (50 ccm) gelösten p.p′-Diamidodiphenyläthers und erwärmt die Mischung einige Minuten auf dem Wasserbade. Schon in der Siedehitze des Alkohols fällt der Di-p-nitrobenzal-p.p′-diamidodiphenyläther aus. Man saugt ihn ab, wäscht ihn mit Wasser und verdünnter Sodalösung und kristallisiert ihn aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther um. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmilzt er bei 193°.

Mikr. B.: α) Ohne Deckglas: gelb-orange Kristalle. Beim Aufschmelzen werden sie direkt amorph flüssig; dann abgekühlt gibt ein Teil der Tropfen eine schlierige, kristalline Flüssigkeit, die andauernd beim Erkalten bis auf Zimmertemperatur haltbar ist. Ein anderer Teil der Tropfen erstarrt zu gelber, kristallinisch fester Masse, die trübe und undurchsichtig ist. Diese wieder angeheizt schmilzt direkt amorph flüssig und zwar bei viel höherer Temperatur als die schlierige kristalline Flüssigkeit. Letztere gibt beim Anwärmen keine festen Kristalle, sondern schmilzt direkt amorph flüssig. In der Wärme läßt sich die kristallinische Flüssigkeit durch Impfen mit der gelben festen Masse zum Erstarren bringen. Nach völliger Auskühlung gelingt das Impfen nicht mehr so leicht.

β) Mit Deckglas: Größere Massen der amorphen Flüssigkeit erstarren direkt kristallinisch fest. Kleinere Massen bleiben ebenso wie die kleinen Tropfen andauernd kristallinisch flüssig. Die feste Phase kann außer in der gelben kryptokristallinischen Masse in großen Kristallen auftreten, die indessen nicht ineinander übergehen und beim Anheizen gleichzeitig schmelzen. Die gelbe Masse durchzieht sich beim Auskühlen mit Streifen, welche beim Anwärmen verschwinden oder undeutlich werden.

Analyse:

0,1290 g Substanz gaben bei 13° und 760 mm 13,00 ccm N.

Für die Formel $C_{26}H_{18}O_5N_4$

berechnet: N = 12,0 % gefunden: 12,0 %

3. Oxydation von p.p′-Diamidodiphenyläther.

Um zu sehen, inwieweit der Sauerstoff des Diamidodiphenyläthers mit den Phenylresten gefestigt ist, oxydierte ich denselben auf verschiedene Arten.

a) Oxydation mit Kaliumbichromat und Eisessig.

Die Lösung von 1 g p.p′-Diamidodiphenyläther in 20 ccm Eisessig wurde mit einer kalt gesättigten Lösung von 5 g Kaliumbichromat zusammen etwa 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der Diamidodiphenyläther war zu Chinon oxydiert worden.

b) Oxydation mit Mangansuperoxyd.

1 g des Diamins wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Mangansuperoxyd geschüttelt. Dabei trat keine Veränderung ein. Sobald aber erwärmt wurde, machte sich der Geruch von Chinon geltend. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt Chinon zurück.

c) Oxydation mit Natriumbichromat.

Da die Oxydationsversuche in der Wärme zu keinem befriedigenden Resultat führten, versuchte ich die Oxydation in der Kälte. Während Mangansuperoxyd in der Kälte das Diamin nicht verändert, wirkt das Natrium-(Kalium-)bichromat bei Eiskühlung oxydierend ein.

Analog der Oxydation von Anilin wurden 5 g fein gepulverter p.p′-Diamidodiphenyläther in 40 g Schwefelsäure und 60 g Wasser gelöst. Unter Eiskühlung und ständigem Rühren läßt man allmählich eine Lösung von 5 g Natriumbichromat in 20 g Wasser zutropfen. Nach 24stündigem Stehenlassen läßt man noch weiterhin eine Lösung von 10 g Natriumbichromat in 40 g Wasser zufließen.

Beim Zutropfen des Oxydationsmittels trat sofort tiefblaue Färbung und deutlicher Geruch nach Chinon auf. Die Lösung wurde nach Beendigung der Oxydation in zwei Teile geteilt. Der eine Teil wird mit Äther mehrmals ausgeschüttelt, der Äther abgedampft und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Es geht dabei Chinon in Form goldgelber Kristalle über. — Der zweite Teil der Lösung wurde mit gasförmiger schwefliger Säure reduziert, das Reduktionsprodukt mit Äther ausgeschüttelt und aus Wasser umkristallisiert. Dasselbe schmolz bei 169° und erwies sich mit Hydrochinon identisch.

II. Oxyazoverbindungen des Diphenyläthers.

1. Kuppelung des diazotierten p.p'-Diamidodiphenyläthers mit Phenol.

Die Lösung von 1 g p.p'-Diamidodiphenyläther in einem Gemisch von 4 g konzentrierter Schwefelsäure und 20 ccm Wasser wurde mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und mit 0,9 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser versetzt. Die kalte Diazolösung läßt man allmählich in eine alkalische und gekühlte Phenollösung (1 g Phenol in 100 ccm Wasser) einfließen. Auf Zusatz von Säure fällt das gekuppelte Produkt aus. Es ist löslich in Aceton und kann daraus mit Wasser gefällt werden. Der Azokörper löst sich in Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. Er ist unlöslich in Alkohol und Benzol.

Acetylierung der Oxyazoverbindung.

0,5 g Azokörper wurden mit 2 g Essigsäureanhydrid übergossen und nach Zugabe von wasserfreiem Natriumacetat etwa 6 Stunden am Rückflußkühler schwach zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten erhält man durch Zusatz von Wasser den acetylierten Körper. Er ist löslich in heißem Aceton und kann daraus mit Wasser gefällt werden. Schmelzpunkt 205°. Mit Schwefelsäure entsteht Rotfärbung.

Mikr. B.: Gelbe undeutliche Kristalle, erleiden beim Anheizen möglicherweise eine Veränderung und schmelzen dann unscharf amorph flüssig.

Benzoylierung der Oxyazoverbindung.

Nach dem Verfahren von Schotten-Baumann erhält man einen Körper, der gleiche Farbe hat wie das Acetylderivat, sich in Aceton löst und daraus mit Wasser wieder gefällt werden kann. Der Schmelzpunkt liegt bei 216°—217°. Mit Schwefelsäure entsteht ebenfalls Rotfärbung.

Mikr. B.: Gelbliche undeutliche Kristalle, die unscharf schmelzen und erstarren.

2. Kuppelung mit β-Naphtol.

5 g p.p'-Diamidodiphenyläther wurden diazotiert. Die Diazolösung läßt man einlaufen in eine Lösung von 7,2 g β-Naphthol, 50 g kristallisierte Soda und 5 g festes Ätznatron in 400 ccm Wasser. Dabei scheidet sich das Natriumsalz eines schönen roten Azofarb-

stoffes[1]) aus. Das Natriumsalz wurde mit verdünnter Salzsäure mehrere Tage stehen gelassen, um die freie Oxyazoverbindung zu erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 215°—216°. Der Farbstoff ist löslich in Eisessig. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Salzsäure entstehen violettgefärbte Lösungen.

Zur Analyse löste ich den Farbstoff in Benzol und fällte ihn daraus mit Alkohol aus.

Mikr. B.: Die Kristalle sind undeutlich und verwandeln sich beim Anheizen in eine harzartige Masse, die dann amorph schmilzt. Beim Abkühlen erstarrt ein Teil der Masse, während ein anderer Teil neben den Kristallen flüssig harzartig bleibt, und anscheinend amorph ist.

Analyse:

0,2012 g Substanz gaben bei 14° und 752 mm 18,3 ccm N.
0,1550 g Substanz gaben bei 15° und 751 mm 14,1 ccm N.

Für die Formel $C_{32}H_{22}O_3N_4$

berechnet:	gefunden: I	II
N = 11,0 %	10,7 %	10,9 %

III. p.p′-Dijoddiphenyläther.

$$J.C_6H_4.O.C_6H_4.J.$$

10 g p.p′-Diamidodiphenyläther werden in einem Gemisch von 50 g konzentrierter Salzsäure und 150 g Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 9 g Natriumnitrit in 40 g Wasser diazotiert. Die Diazolösung wird dann in einem Kolben mit einer Lösung von 25 g Jodkalium in 50 g Wasser versetzt und unter Wasserkühlung einige Stunden sich selbst überlassen. Alsdann erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade bis die Stickstoffentwicklung aufhört. Nach dem Erkalten wird mit Äther ausgeschüttelt, mit Natriumthiosulfat gewaschen, der Äther abgedampft und der Rückstand mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Der p.p′-Dijoddiphenyläther kristallisiert in schönen weißen, glänzenden Blättchen und schmilzt bei 139°.

Analyse:

0,2166 g Substanz gaben 0,2740 g CO_2 und 0,0412 g H_2O.
0,2074 g Substanz gaben 0,2620 g CO_2 und 0,0402 g H_2O.

Für die Formel $C_{12}H_8OJ_2$

berechnet:	gefunden: I	II
C = 34,1 %	34,5 %	34,4 %
H = 2,4 %	2,1 %	2,2 %

Mikr. B.: Der Dijoddiphenyläther schmilzt und erstarrt glatt; nicht kr. fl.

[1]) Friedländer IX, S. 312. D.R.P. 192404, Kl. 22a.

IV. Derivate des p.p′-Dioxydiphenyläthers.

1. Acetyl- und Benzoylverbindung des p.p′-Dioxydiphenyläthers.

a) p.p′-Dioxydiphenylätherdiacetat.

$$CH_3.COO.C_6H_4.O.C_6H_4.OOC.CH_3.$$

0,5 g p.p′-Dioxydiphenyläther wurden mit 4 ccm Essigsäureanhydrid 3½ Stunden am Rückflußkühler, unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat, zum schwachen Sieden erhitzt. Das Diacetat wird aus der erkalteten Lösung mit Wasser gefällt und wiederholt aus Eisessig umkristallisiert. Schmelzpunkt 110°. Es stellt einen weißen Körper dar, der in blättchenförmigen Wachstumsformen kristallisiert.

Mikr. B.: Bleibt nach dem Schmelzen unterkühlt lange flüssig. Beim Impfen mit festen Kristallen erscheint sofort die feste Phase; beim Wiederaufschmelzen nicht kr. fl.

Analyse:

0,1898 g Substanz gaben 0,4692 g CO_2 und 0,0878 g H_2O.

Für die Formel $C_{16}H_{14}O_5$

berechnet:	C = 67,1 %	gefunden: 67,4 %
	H = 4,9 %	5,2 %

b) p.p′-Dioxydiphenylätherdibenzoat.

$$C_6H_5.COO.C_6H_4.O.C_6H_4.OOC.C_6H_5.$$

Man löst 0,5 g p.p′-Dioxydiphenyläther in 5 ccm Wasser, gibt 1 ccm Benzoylchlorid zu, macht mit starker Natronlauge alkalisch und erwärmt gelinde. Beim Abkühlen scheidet sich das Dibenzoat als weißer Körper aus, der, aus verdünntem Alkohol mehrmals umkristallisiert, bei 143½° schmilzt.

Mikr. B.: Undeutliche Kristalle; beim Schmelzen und Erstarren nicht kr. fl.

2. Oxydation von p.p′-Dioxydiphenyläther.

Da die Oxydation des p.p′-Diamidodiphenyläthers direkt zu Chinon führte, so hoffte ich durch gelinde Oxydation des p.p′-Dioxydiphenyläthers mit Silberoxyd in ätherischer Lösung zum Ziele zu gelangen. Ich stützte mich dabei auf Angaben von Willstätter[1]), dem es gelungen war, das p.p′-Dioxybiphenyl in einen chinoiden Körper überzuführen.

[1]) B. 38, 1235.

0,1 g p.p'-Dioxydiphenyläther wurden in 20 ccm Äther gelöst. — Der Äther war über Natrium getrocknet und von Alkohol durch Ausschütteln mit Wasser befreit. — Der ätherischen Lösung wurden 0,2 g Silberoxyd und 0,2 g entwässertes Natriumsulfat zugegeben und die Lösung 1—2 Stunden lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Es war keine Veränderung eingetreten. Erst nach 6stündigem Schütteln trat Gelbfärbung der ätherischen Lösung auf. Nach Abdunsten des Äthers im Vakuum bleibt Chinon zurück.

V. Kondensation von p-Amidodiphenyläther mit Aldehyden.

Den p-Amidodiphenyläther stellte ich durch Reduktion von p-Nitrophenyläther her. Beide Körper sind bereits von Haeussermann und Teichmann[1]) dargestellt worden. Mit einigen Abweichungen bei der Darstellung habe ich die Körper ebenfalls erhalten.

Das zur Umsetzung nötige Phenolkalium stellte ich mir dadurch her, daß ich z. B. 150 g Phenol in 62 g festem Kaliumhydroxyd und 100 g Wasser auflöste. Das überschüssige Wasser wurde im Vakuum und in Wasserstoffatmosphäre abdestilliert. Das Phenolkalium bleibt, nur wenig gefärbt, als feste Masse zurück.

25 g p-Nitrochlorbenzol wurden nun mit 50 g Phenol und 50 g Phenolkalium 6 Stunden lang in einem Kolben im Ölbade auf 155° unter Zusatz von 1 g Kupferpulver[2]) erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit wässriger Kalilauge gewaschen und durch Behandeln mit Wasserdampf von unverbrauchtem p-Nitrochlorbenzol befreit. Da der Rückstand durch Nebenprodukte stark braun gefärbt, zum Teil auch nicht erstarrt war und die Verunreinigungen mit dem Nitrokörper zusammen auskristallisierten, nahm ich das Produkt in Äther auf und destillierte nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum. Bei 192° und 17 mm Druck geht ein schweres gelbes Öl über, das allmählich in der Vorlage zu derben Kristallen erstarrt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man den p-Nitrophenyläther sofort rein. Schmelzpunkt 59°.

---

[1]) B. 29, 2083.

[2]) Wolferts, Dissertation Halle 1909.

p-Amidodiphenyläther.

Man fügt zu einer Lösung von 5 g p-Nitrodiphenyläther in 25 ccm 94%igem Alkohol 20 g Zinnchlorür in 25 g Salzsäure und erwärmt die Mischung etwa 3 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff fällt man das Amin mit Alkali aus. Ausbeute 2,5 g. Schmelzpunkt 83°.

1. Benzal-p-amidodiphenyläther.

$C_6H_5.CH:N.C_6H_4.O.C_6H_5$.

Man löst 1 g Amin in 5 ccm heißem Alkohol, gibt 0,5 g (etwas mehr als 1 Mol.) Benzaldehyd zu und erwärmt 15 Minuten lang auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich die Benzalverbindung auf Zusatz von etwas Wasser in glänzenden weißen Kristallen ab; Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol 82½°—83°.

Mikr. B.: Kristalle sind tafelig; nicht kr. fl.

2. Cinnamyliden-p-amidodiphenyläther.

Diese Verbindung wird erhalten, indem man die alkoholischen Lösungen von 1 Mol. p-Amidodiphenyläther und 1 Mol. Zimtaldehyd kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Zimtaldehydverbindung kristallisiert aus Alkohol in schwach gelb gefärbten Blättchen und schmilzt bei 102½°.

Mikr. B.: Die Verbindung schmilzt glatt auf und erstarrt glatt. Nicht kr. fl. Aus unterkühlter Schmelze entstehen kleine Kristalle und aus geimpfter oder warmer Schmelze größere Kristalle. Beide Kristalle schmelzen beim Anwärmen gleichzeitig, entsprechen also nicht zwei festen Phasen.

3. Anisal-p-amidodiphenyläther.

Eine alkoholische Lösung von 1,2 g p-Amidodiphenyläther und 1 g Anisaldehyd wird kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich die Anisalverbindung aus. Sie schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle bei 114°.

Analyse:

0,1824 g Substanz gaben bei 19° und 757 mm 7,05 ccm N.
0,1962 g Substanz gaben bei 20° und 761 mm 7,50 ccm N.

Für die Formel $C_{20}H_{17}O_2N$

berechnet:	gefunden:	I	II
N = 4,6 %		4,5 %	4,5 %

Mikr. B.: Weiße Blättchen. Nicht kr. fl.

4. p-Aethoxybenzal-p-amidodiphenyläther.

0,2 g p-Amidodiphenyläther wurden analog der vorgehenden Versuche mit p-Aethoxybenzaldehyd kondensiert. Das Kondensationsprodukt kristallisiert aus Alkohol in weißen glänzenden, äußerst dünnen Blättchen, die bei 102½° schmelzen.

Mikr. B.: Die Verbindung schmilzt und erstarrt glatt; nicht kr. fl.

5. p-Nitrobenzal-p-amidodiphenyläther.

Man löst 0,8 g p-Nitrobenzaldehyd in 5 ccm Alkohol, ebenso 1 g p-Amidodiphenyläther in der gleichen Menge Alkohol, gibt beide Lösungen zusammen und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Auf Zusatz von etwas Wasser fällt in gelben Kriställchen die Nitrobenzalverbindung aus, die aus Alkohol umkristallisiert bei 142½° schmilzt.

Mikr. B.: Gelbe, undeutliche Blättchen, die glatt aufschmelzen und ebenso erstarren. Nicht kr. fl.

VI. p.p′-Nitroamidodiphenyläther und dessen Kondensation mit Aldehyden.

1. Darstellung von p-p′-Nitroamidodiphenyläther.

a) Einwirkung von Schwefelnatrium auf Dinitrodiphenyläther.

Bei der Reduktion mit Schwefelnatrium verfuhr ich nach einem patentierten Verfahren[1]) zur Halbreduktion von Dinitrokörpern, gelangte dabei aber nicht zum gewünschten Ziele.

In ein Gemisch von 350 ccm Alkohol und 175 ccm 10%iger Natriumhydroxydlösung leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Alsdann fügt man noch 53 ccm der 10%igen Natronlauge zu und trägt in die heiße Lösung allmählich 35 g fein zerriebenen p.p′-Dinitrodiphenyläther ein, wobei man das jedesmalige Aufschäumen vorübergehen läßt. Nach dem Abkühlen wird in 250 ccm Wasser gegossen. Um von unverändertem Dinitroprodukt zu trennen, gibt man verdünnte Salzsäure zu, filtriert und fällt das Amin mit Ammoniak. Es hatten sich geringe Spuren einer gelb gefärbten Verbindung gebildet, aber in der Hauptsache war p.p′-Diamidodiphenyläther entstanden. Ausbeute 15 g.

---

[1]) Schott, D.R.P. 145061.

b) Einwirkung von Natriummethylat.

1 g Dinitrodiphenyläther wurde mit einer Lösung von 1,5 g Natrium in 15 ccm Methylalkohol ca. 3 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Alsdann gießt man die dunkelrot gefärbte Lösung in Wasser, wobei ein gelber Körper ausfällt, der, aus Methylalkohol umkristallisiert, bei 135° schmilzt und p.p'-Nitroamidodiphenyläther ist. Ich habe denselben noch mit einem anderen Reduktionsmittel erhalten, nämlich mit alkoholischem Schwefelammonium.

c) Einwirkung von Schwefelammonium.

Analog der Halbreduktion von p.p'-Dinitrobiphenyl[1]) suspendierte ich 1 g Dinitrodiphenyläther in 60 ccm Alkohol, gab 10 g 25%iges Ammoniak zu und leitete so lange Schwefelwasserstoff ein bis der Kohleninhalt an 2 g zugenommen hatte. Die Operation wird bei gelinder Wärme vorgenommen. Nach dem Erkalten filtriert man von unverändertem Dinitrokörper ab, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne ein und zieht das Amin mehrmals mit heißer verdünnter Salzsäure aus. Aus der salzsauren Lösung wird das Amin durch Neutralisieren mit Ammoniak in Freiheit gesetzt. Ich erhielt in geringer Menge einen gelben Körper, der nicht umkristallisiert, unscharf bei 128° schmolz.

Da das Verfahren zu geringe Ausbeute lieferte, reduzierte ich den Dinitrodiphenyläther analog der Reduktion des m-Dinitrobenzols zu m-Nitroanilin[2]).

5 g p.p'-Dinitrodiphenyläther werden in 50 ccm Alkohol suspendiert, mit 20 ccm stärkstem Ammoniak versetzt, in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gesättigt und am Rückflußkühler ½ Stunde erhitzt. Man läßt erkalten, leitet wieder Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und erwärmt wieder ½ Stunde am Rückflußkühler. Diese Operation nimmt man 4—5mal vor und läßt das Gemisch ca. 12 Stunden bei Zimmertemperatur, mit Schwefelwasserstoff gesättigt stehen. Der Kolbeninhalt wird auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand mehrmals mit heißer verdünnter Salzsäure ausgezogen und das Nitroamin mit Ammoniak gefällt. Das Rohprodukt wurde in heißem Alkohol gelöst; man filtriert, um von Verunreinigungen zu befreien, und fällt mit Wasser

[1]) B. 39, 3479.
[2]) A. 176, 44.

das Amin aus, das zum Schluß aus Methylalkohol umkristallisiert, schöne, gelb gefärbte, rhombische Kristalle liefert und bei 134° schmilzt. Das salzsaure Salz kristallisiert aus Wasser, das mit etwas Salzsäure angesäuert ist, haarartig. Das Sulfat bildet weiße, lange Nadeln.

Analyse:

0,1896 g Substanz gaben 0,4312 g CO_2 und 0,0750 g H_2O.
0,2042 g Substanz gaben 0,4664 g CO_2 und 0,0830 g H_2O.
0,1134 g Substanz gaben bei 11° und 752 mm 15,55 ccm N.

Für die Formel $C_{12}H_{10}O_3N_2$

berechnet:	gefunden:	I	II
C = 62,6 %		62,1 %	62,3 %
H = 4,4 %		4,4 %	4,6 %
N = 12,2 %		12,3 %	—

2. Kondensation mit Aldehyden.

a) Benzal-p.p'-Nitroamidodiphenyläther.

$NO_2.C_6H_4.O.C_6H_4.N:CH.C_6H_5$.

Zu der heißen Lösung von 0,2 g Nitramin in 3 ccm Alkohol fügt man einen geringen Überschuß an Benzaldehyd (1 Mol.) hinzu. Man erwärmt etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade. Beim Erkalten fällt die Benzalverbindung in weißen silberglänzenden hexagonalen Blättchen aus. Aus Alkohol umkristallisiert schmilzt der Körper bei 134°.

Mikr. B.: Die Verbindung schmilzt glatt auf und bleibt sehr lange unterkühlt flüssig. Die geimpfte unterkühlte Schmelze erstarrt kr. fest.

b) p-Aethoxybenzal-p.p'-Nitroamidodiphenyläther.

Die Lösung von 0,2 g Nitramin in 3 ccm heißem Alkohol wird mit 1 Mol. p-Aethoxybenzaldehyd in geringem Überschuß versetzt und auf dem Wasserbade 15 Minuten erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich in gelben rhombischen Blättchen die p-Aethoxybenzalverbindung ab, die mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, bei 110° schmilzt. Eine Probe wurde mit verdünnter Salzsäure so lange gekocht, bis der Geruch von p-Aethoxybenzaldehyd verschwunden war. Die Verbindung hatte sich dabei in ihre zwei Komponenten gespalten; auf Zusatz von Ammoniak fiel das Nitramin wieder aus. Es schmilzt bei 134° und ist demnach identisch mit dem p.p'-Nitroamidodiphenyläther (Schmelzpunkt 134°).

Mikr. B.: Die Kristalle schmelzen glatt auf. Die Schmelze bleibt sehr lange unterkühlt; beim Anheizen erstarrt die unterkühlte Schmelze zum Teil. Flüssige und feste Phase bleiben nebeneinander längere Zeit bestehen.

VII. p.p′-Methoxynitrodiphenyläther und Derivate.

1. p.p′-Methoxynitrodiphenyläther.

Die Darstellung dieses Äthers machte am Anfang Schwierigkeiten. Die Ursache davon lag in folgendem:

Ich stellte nämlich das Natriumsalz des zur Kondensation notwendigen p-Methoxyphenols (Hydrochinonmonomethyläther) dadurch her, daß ich in berechneten Mengen Natriummethylat das p-Methoxyphenol eintrug, den überschüssigen Methylalkohol abdestillierte und den festen Rückstand in geschmolzenes p-Nitrochlorbenzol bei 90°—100° eintrug. Dabei trat jedoch plötzlich bei Steigerung der Temperatur auf 110°—120° lebhafte Reaktion ein, die bisweilen sogar unter Feuererscheinung verlief. Der größte Teil des Kolbeninhalts verkohlte und nur ein geringer Anteil eines schwach gelb gefärbten, in heißem Methylalkohol löslichen Körpers wurde erhalten. Ich vermutete in diesem den p.p′-Methoxynitrodiphenyläther, erhielt aber ein chlorhaltiges Produkt, das sich mit p.p′-Dichlorazoxybenzol (Schmelzpunkt 153½°) identisch erwies. Das überschüssige Natriummethylat hatte also, bevor das Methoxyphenolnatrium in Reaktion treten konnte, reduzierend auf p-Nitrochlorbenzol eingewirkt und p.p′-Dichlorazoxybenzol gebildet. Die Analyse dieses Körpers, der aus Eisessig in schwach gelb gefärbten prismatischen Nadeln kristallisiert, ergab folgende Werte:

Analyse:

0,1432 g Substanz gaben 0,2814 g CO_2 und 0,0400 g H_2O.
0,1470 g Substanz gaben bei 11° und 756 mm 13,3 ccm N.
0,1522 g Substanz gaben bei 12° und 760 mm 13,5 ccm N.

Für die Formel $C_{12}H_8ON_2Cl_2$

berechnet:	gefunden:	I	II
C = 53,9 %		53,6 %	—
H = 3,0 %		3,1 %	—
N = 10,5 %		10,8 %	10,6 %

Zur weiteren Identifizierung wurde dieser Körper mit Zinn und Salzsäure in der Wärme reduziert, wobei p-Chloranilin (Schmelzpunkt 70°) entsteht, was ferner noch durch Vergleich mit der Benzalverbindung (Schmelzpunkt 118°—120°) bewiesen wurde. Das p.p′-Dichlorazoxybenzol habe ich auch direkt durch Reduktion von p-Nitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung mit Natronlauge und Arseniger Säure erhalten.

Mikr. B.: Das Dichlorazoxybenzol schmilzt und erstarrt glatt und ist nicht kr. fl.; verdampft beim Erhitzen.

Da also die Versuche, infolge Anwendung von Natriummethylat, negative Resultate lieferten, stellte ich mir das Alkalisalz des Hydrochinonmonomethyläthers ähnlich wie das Phenolkalium dar.

In die Lösung von 1 g Ätzkali und 2 ccm Wasser wurden 2 g p-Methoxyphenol eingetragen und das überschüssige Wasser im Vakuum auf dem Wasserbade im Wasserstoffstrom abdestilliert. Zum Schlusse wird noch im Luftbade bei 110° unter vermindertem Drucke und in Wasserstoffatmosphäre getrocknet. Das so erhaltene Kaliumsalz ist nur schwach braun gefärbt und eignet sich zur Kondensation ganz vorzüglich.

Fein zerriebenes und in oben beschriebener Weise dargestelltes p-Methoxyphenolkalium wurde in kleinen Portionen allmählich in die vierfache Menge von p-Nitrochlorbenzol eingetragen, welches im Ölbade in einem Kolben auf 170°—175° erhitzt war. Nachdem man das p-Methoxyphenolkalium vollständig eingetragen und die lebhafte Reaktion hat vorübergehen lassen, erhitzt man noch etwa 5 Stunden bei 180°—190°. Nach dem Erkalten wurde mit heißem Wasser gewaschen und das überschüssige p-Chlornitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen. Der schwach braun gefärbte Rückstand wird abgesaugt und aus verdünntem Aceton umkristallisiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man den p.p′-Methoxynitrodiphenyläther

$$CH_3.O.C_6H_4.O.C_6H_4.NO_2$$

in gelben Blättchen; Schmelzpunkt 110°. Aus 40 g p-Methoxyphenolkalium wurden 55 g p.p′-Nitromethoxydiphenyläther erhalten.

Analyse:

0,1896 g Substanz gaben 0,4418 g CO_2 und 0,0806 g H_2O.
0,1744 g Substanz gaben 0,4054 g CO_2 und 0,0726 g H_2O.
0,2316 g Substanz gaben bei 15° und 760 mm 12,00 ccm N.
0,2592 g Substanz gaben bei 15° und 761 mm 13,20 ccm N.

Für die Formel $C_{13}H_{11}O_4N$

berechnet:		gefunden:	I	II
C	= 63,7 %		63,5 %	63,4 %
H	= 4,5 %		4,8 %	4,7 %
N	= 5,7 %		6,1 %	6,0 %

2. p.p′-Dimethoxyazodiphenyläther.

$$CH_3.O.C_6H_4.O.C_6H_4.N:N.C_6H_4.O.C_6H_4.O.CH_3.$$

Die Lösung von 2,5 g p.p′-Methoxynitrodiphenyläther, 10 g 50%ige Kalilauge und 75 ccm Alkohol wurde, unter allmählichem

Zusatz von 7,5 g Zinkstaub, so lange auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, bis Entfärbung eingetreten war. Es wird heiß filtriert, wobei sich die ursprünglich farblose Flüssigkeit durch Oxydation an der Luft intensiv gelb färbt. Das Gemisch, bestehend aus Hydrazo- und Azokörper, hatte den Schmelzpunkt 175°. Dasselbe wird in heißem Alkohol aufgenommen und ein Luftstrom durch die siedende Lösung geleitet. Der Azokörper ist stark gelb gefärbt und schmilzt bei 199°—200°.

Mikr. B.: Die Verbindung schmilzt und erstarrt glatt. Nicht kr. fl.

Analyse:

0,1396 g Substanz gaben bei 16° und 750 mm 8,0 ccm N.
0,1474 g Substanz gaben bei 16° und 771 mm 8,2 ccm N.

Für die Formel $C_{26}H_{22}O_4N_2$

berechnet:	gefunden: I	II
N = 6,6 %	6,7 %	6,7 %

3. p.p′-Methoxyamidodiphenyläther und Kondensation mit Aldehyden.

p.p′-Methoxyamidodiphenyläther.

Zur Darstellung dieses Körpers löst man 2 g Nitrokörper in einem Gemisch von 30 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser, gibt 1 g Zinn zu und läßt bei Wasserbadtemperatur allmählich 4 g Salzsäure zutropfen. Nach Beendigung der Reaktion fällt man Zinnsalze und Amin mit Natronlauge aus. Dabei bleibt jedoch Zinnoxyd an dem Amin haften. Durch Ausziehen mit Alkohol kann man von Zinn befreien und erhält schließlich das Amin nach mehrmaligem Umkristallisieren aus stark verdünntem Alkohol und Reinigen mit Tierkohle als weiße Blättchen. Schmelzpunkt 99°.

Das Amin wurde mit folgenden Aldehyden kondensiert:

a) Mit Benzaldehyd.

Benzal-p.p′-amidomethoxydiphenyläther.

$C_6H_5.CH:NH.C_6H_4.O.C_6H_4.O.CH_3$.

Molekulare Mengen von Amin und Benzaldehyd werden in alkoholischer Lösung kondensiert. Die Benzalverbindung kristallisiert aus Alkohol in weißen Blättchen und schmilzt bei 114°—115°.

Mikr. B.: Der Körper schmilzt und erstarrt glatt. Nicht kr. fl.

b) Mit Zimtaldehyd.

Cinnamyliden-p.p′-amidomethoxydiphenyläther.

Die Darstellung dieses Körpers ist analog der oben angegebenen. Die Cinnamylidenverbindung fällt bereits in der Siedehitze des Alkohols aus und schmilzt, aus 1 Teil Chloroform und 2 Teilen Alkohol umkristallisiert, bei 146°.

Mikr. B.: Der Körper kristallisiert in gelben Blättchen, schmilzt und erstarrt glatt. Die erstarrte Masse zeigt undurchsichtiges, klein kristallinisches Aussehen. Durch vorsichtiges Erwärmen, teilweises Schmelzen und Erstarren können undurchsichtige, klein-kristallinische und klare, grobkristallinische Massen nebeneinander hergestellt werden. Nicht kr. fl.

c) Mit Anisaldehyd.

Anisal-p.p′-amidomethoxydiphenyläther.

Molekulare Mengen in alkoholischer Lösung miteinander kondensiert liefern weiße Blättchen, die aus Alkohol und Wasser kristallisieren. Schmelzpunkt 154°.

Analyse:

0,1634 g Substanz gaben bei 15° und 761 mm 6,3 ccm N.

Für die Formel $C_{21}H_{19}O_3N$

berechnet: N = 4,2 % gefunden: 4,6 %

Mikr. B.: Die Anisalverbindung schmilzt und erstarrt glatt; nicht kr. fl.

d) Mit p-Aethoxybenzaldehyd.

p-Aethoxybenzal-p.p′-amidomethoxydiphenyläther.

Diese Verbindung kristallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Blättchen und schmilzt bei 144°.

Mikr. B.: Nicht kr. fl.

e) Mit p-Nitrobenzaldehyd.

p-Nitrobenzal-p.p′-amidomethoxydiphenyläther.

Molekulare Mengen, in alkoholischer Lösung kondensiert, liefern orangerote Blättchen, die aus Alkohol kristallisieren. Der Körper schmilzt bei 125°.

Mikr. B.: Die Verbindung schmilzt und erstarrt glatt; nicht kr. fl.

B. Derivate des Diphenylthioäthers.

I. p.p'-Dinitrodiphenylthioäther.

Nietzki und Bothof[1]) haben diesen Körper erhalten, indem sie 2 Mol. p-Nitrochlorbenzol in Alkohol lösten, der heißen Lösung allmählich eine konzentrierte wässrige Lösung von 1 Mol. reinem Schwefelnatrium[2]) zusetzten und 5—6 Stunden am Rückflußkühler kochten.

Beim Erkalten scheiden sich in Alkohol schwer lösliche Kristalle ab. Durch Waschen mit Alkohol und wiederholtem Umkristallisieren aus Eisessig erhielten sie einen Körper, der bei 154° schmilzt und in gelben Blättchen kristallisiert.

Unter denselben Bedingungen erhielt ich einen Körper, der aus Eisessig wiederholt umkristallisiert, schon bei 134° schmolz.

Es zeigte sich, daß das entstandene Produkt durch Bildung von Nitroamidodiphenylthioäther und anderer Verbindungen stark verunreinigt war. Durch Ausziehen mit heißer, verdünnter Salzsäure kann man den Dinitrokörper von dem Amin befreien. Um die Bildung von Amin zu umgehen, versuchte ich in einem anderen Lösungsmittel die Kondensation vorzunehmen und wählte statt Alkohol Aceton, da p-Nitrochlorbenzol ebenfalls in demselben leicht löslich ist.

Kondensation von p-Nitrochlorbenzol mit Schwefelnatrium in Acetonlösung.

Die Lösung von 4 g reinem Schwefelnatrium ($Na_2S + 9\,H_2O$) in 5 ccm Wasser gibt man allmählich zu einer Lösung von 5 g p-Nitrochlorbenzol in 30 ccm heißem Aceton. Nach einiger Zeit nimmt die Lösung rote Farbe an. Alsdann erhitzt man noch 5 Stunden am Rückflußkühler. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ver-

[1]) B. 27, 3262.

[2]) $Na_2S + 9\,H_2O$.

setzt, dabei scheidet sich ein Öl ab, das allmählich zu Kristallen erstarrt. Die Kristalle werden mit viel Wasser und warmem Alkohol gewaschen, um von Chlornatrium und unverändertem p-Nitrochlorbenzol zu befreien, und aus Eisessig mehrmals umkristallisiert. Der erhaltene Körper bildet lange, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 157°.

Analyse:

0,2426 g Substanz gaben 0,4602 g CO_2 und 0,074 g H_2O.
0,1740 g Substanz gaben 0,3340 g CO_2 und 0,0514 g H_2O.
0,1724 g Substanz gaben bei 11° und 742 mm 15,5 ccm N.

Für die Formel $C_{12}H_8O_4N_2S$

berechnet:	gefunden:	I	II
C = 52,1 %		51,7 %	52,4 %
H = 2,9 %		3,1 %	3,3 %
N = 10,2 %		10,3 %	—

Ich habe den Körper zunächst reduziert. Nach Nietzki und Bothof[1]) bereitet die Reduktion von p.p'-Dinitrodiphenylsulfid wegen seiner Schwerlöslichkeit einige Schwierigkeiten. Ich habe gefunden, daß das nicht der Fall ist. Nietzki reduziert das Dinitrodiphenylsulfid mit Zink und Eisessig. Nach meiner Erfahrung führt die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure, oder auch mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung am besten zum Ziele.

Zur Reduktion des „aus Aceton" erhaltenen Dinitrokörpers wurde 1 g desselben fein gepulvert und in 30 ccm Alkohol suspendiert. Zu diesem Gemisch gibt man 3 g Zinn, versetzt allmählich mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure und erhitzt etwa 1 Stunde am Rückflußkühler. Alsdann verdünnt man mit Wasser (wobei keine Trübung entstehen darf), löst die Zinnsalze in überschüssiger Natronlauge, fällt gleichzeitig das Amin und ätherт dasselbe aus. Das Amin wird mehrmals aus heißem Wasser umkristallisiert. Es bildet seidenglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 105°. Das von Merz und Weith[2]) entdeckte Thioanilin (p.p'-Diamidodiphenylthioäther = p.p'-Diamidodiphenylsulfid) schmilzt ebenfalls bei 105°. Das so erhaltene Amin kondensierte ich mit Benzaldehyd und fand, daß die Dibenzalverbindung identisch ist mit der aus Thioanilin hergestellten. Der Schmelzpunkt lag bei 178½°; das Kondensationsprodukt aus Thioanilin (erhalten durch Reduktion von „gelbem" p.p'-Dinitrodi-

[1]) B. 27, 3263.
[2]) B. 3, 978; B. 4, 384.

phenylsulfid und Kondensation mit Benzaldehyd) schmilzt ebenfalls bei 178½°.

Mithin ist der „aus Aceton“ erhaltene Körper nichts anderes als p.p′-Dinitrodiphenylthioäther von anderer Farbe, anderer Kristallform und etwas höherem Schmelzpunkt. Er löst sich in warmer Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser als weißer Körper (Schmelzpunkt 156°) wieder aus.

II. p.p′-Diamidodiphenylthioäther. (Thioanilin.)

Nach Nietzki wurde 1 g des gelben Thioanilins in heißem Eisessig gelöst, in diese Lösung allmählich Zinkstaub eingetragen und etwa ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Den Überschuß an Säure stumpft man mit Natriumkarbonat ab, fällt das Amin mit Alkali und äthert aus. Nach Abdunsten des Äthers bleibt das Amin als braunes Öl zurück. Das Thioanilin habe ich auch rein darstellen können, ohne vorher, wie Nietzki den Umweg einzuschlagen, das Amin zu acetylieren und das Acetylderivat dann zu verseifen. Dabei verfuhr ich auf folgende Weise:

10 g p.p′-Dinitrodiphenylthioäther werden in 50 ccm heißem Eisessig gelöst, in diese Lösung allmählich 15 g Zinkstaub eingetragen und während der Reduktion noch 50 ccm konzentrierte Salzsäure zugegeben. Am Ende der Reaktion war die Lösung fast farblos. Man neutralisiert die überschüssige Säure teilweise mit Soda, löst die Zinksalze in Aklali und fällt dadurch das Amin gleichzeitig aus. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser fand ich den Schmelzpunkt des Thioanilins bei 109°.

1. Kondensation mit Aldehyden.

a) Dibenzalthioanilin.

$$C_6H_5.CH:N.C_6H_4.S.C_6H_4.N:CH.C_6H_5.$$

Die alkoholische Lösung von 1 Mol. Thioanilin wurde mit 2 Mol. Benzaldehyd versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich weiße glänzende Blättchen aus, die aus Chloroform umkristallisiert werden. Schmelzpunkt 178°.

Mikr. B.: Die Benzalverbindung schmilzt glatt auf und erstarrt glatt; nicht kr. fl.

b) Di-Cinnamylidenthioanilin.

Man löst 0,3 g Thioanilin in 10 ccm heißem Alkohol, gibt 2 Mol. Zimtaldehyd zu und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Das Kondensationsprodukt fällt schon in der Wärme in gelben glänzenden Blättchen aus und schmilzt, nach dem Umkristallisieren aus Benzol, bei 183°.

Mikr. B.: Der Körper schmilzt und erstarrt glatt; nicht kr. fl.

c) Dianisalthioanilin.

Fügt man zu 1 Mol. der heißen alkoholischen Lösung des Thioanilins tropfenweise 2 Mol. Anisaldehyd, so scheiden sich sofort Kriställchen ab. Die Reaktion wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Der gelbe Kristallbrei wird abgesaugt, mit Wasser und Sodalösung gewaschen und aus Amylacetat umkristallisiert. Schmelzpunkt 206½°.

Mikr. B.: Die Verbindung kristallisiert in gelblich-weißen, undeutlichen Blättchen, schmilzt glatt auf und erstarrt glatt; nicht kr. fl.

d) Di-p-Aethoxybenzalthioanilin.

Analog der Dianisalverbindung erhält man das Di-p-Methoxybenzalthioanilin. Es sind gelbe Kristalle, die in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit Petroläther gefällt werden. Schmelzpunkt 196°.

Mikr. B.: Die Verbindung kristallisiert in gelben Blättchen, schmilzt glatt auf und erstarrt glatt; nicht kr. fl.

e) Di-p-Nitrobenzalthioanilin.

1,2 g reines Thioanilin werden in 10 ccm heißem Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man tropfenweise die heiße Lösung von 1,8 g (2 Mol.) p-Nitrobenzaldehyd in 10 ccm Alkohol und erwärmt 10 Minuten auf dem Wasserbade.

Bereits bei Wasserbadtemperatur scheidet sich das Kondensationsprodukt als gelber Kristallbrei ab, der abgesaugt, mit Wasser, Sodalösung und Alkohol gewaschen wird. Aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther kristallisiert das Di-p-Nitrobenzalthioanilin in gelben Nadeln; Schmelzpunkt 186°.

Mikr. B.: Der Körper schmilzt glatt auf und erstarrt ebenso; nicht kr. fl.

Analyse:

0,1704 g Substanz gaben 0,4044 g CO_2 und 0,0606 g H_2O.
0,1644 g Substanz gaben 0,3874 g CO_2 und 0,0598 g H_2O.
0,1756 g Substanz gaben bei 10° und 748 mm 17,6 ccm N.

Für die Formel $C_{26}H_{18}O_4N_4S$

berechnet:	gefunden: I	II
C = 64,7 %	64,7 %	64,4 %
H = 3,8 %	4,0 %	4,1 %
N = 11,6 %	11,9 %	—

2. Diazotierung des Thioanilins und Kuppelung mit Phenol.

0,5 g reines Thioanilin wurden in einem Gemisch von 2 g konzentrierter Schwefelsäure und 20 ccm Wasser gelöst und mit 0,4 g Natriumnitrit in 2 ccm Wasser bei $+4^0$ diazotiert. Die Diazolösung läßt man darauf in eine alkalische, mit Eis gekühlte Lösung von 0,5 g Phenol in 50 ccm Wasser einfließen, wobei die Phenolatlösung sich tiefrot färbt. Auf Zusatz von Mineralsäure fällt der Oxyazokörper

$$HO.C_6H_4.N{:}N.C_6H_4.S.C_6H_4.N{:}N.C_6H_4.OH$$

in braunen Flocken aus. Das Rohprodukt wurde in Alkohol gelöst und von Verunreinigungen abfiltriert. Aus der alkoholischen Lösung kann man mit Wasser den Oxyazokörper wieder ausfällen.

a) Acetylierung des Oxyazokörpers.

0,2 g des Oxyazokörpers wurden mit 4 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und die Lösung etwa 4 Stunden am Rückflußkühler schwach zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten kristallisiert die Acetylverbindung in großen, hellbraunen, glänzenden Blättchen aus, die sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen. Schmelzpunkt 254°.

Mikr. B.: Das Acetylderivat schmilzt und erstarrt glatt; nicht kr. fl.

b) Benzoylierung des Oxyazokörpers.

Man löst 0,2 g Oxyazokörper in 4 ccm Pyridin unter schwachem Erwärmen und fügt zu dieser Lösung tropfenweise Benzoylchlorid (4—5 Tropfen). Beim Schütteln scheidet sich nach einiger Zeit salzsaures Pyridin ab. Man gießt in verdünnte Schwefelsäure, wobei das Benzoat in hellbraunen Flocken ausfällt. Durch Auflösen in viel Aceton und Fällen mit Wasser erhält man die

Benzoylverbindung in reinem Zustande. Schmelzpunkt 227°. Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Mikr. B.: Die Schmelze der Benzoylverbindung ist nicht klar. Der Körper schmilzt jedoch glatt auf und erstarrt ebenso; nicht kr. fl.

III. p.p′-Nitroamidodiphenylthioäther.

Den p.p′-Nitroamidodiphenylthioäther[1]) erhält man in reichlicher Menge bei der Darstellung des p.p′-Dinitrodiphenylthioäthers, wenn man p-Nitrochlorbenzol mit Schwefelnatrium in alkoholischer Lösung reduziert. Der Körper bildet gelbe Kristalle und schmilzt bei 143°. Derselbe wird auch erhalten, wenn man den p.p′-Dinitrodiphenylthioäther partiell mit Schwefelammonium reduziert. Zu diesem Zwecke suspendiert man 5 g Dinitrodiphenylthioäther in 50 ccm Alkohol, fügt 10 ccm konzentriertes Ammoniak zu und leitet in das Gemisch abwechselnd in der Wärme und Kälte, wie bei der Reduktion des p.p′-Dinitrodiphenyläthers[2]), Schwefelwasserstoff ein. Man dampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne ein, zieht den Rückstand mehrmals mit heißer verdünnter Salzsäure aus und fällt das Amin mit Ammoniak aus. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert der p.p′-Nitroamidodiphenylthioäther in gelben Kristallen. Schmelzpunkt 143°.

1. Kondensation mit Aldehyden.

a) Benzal-p.p′-Nitroamidodiphenylthioäther.

$$C_6H_5.CH:N.C_6H_4.S.C_6H_4.NO_2.$$

Zu der alkoholischen Lösung von 0,3 g p.p′-Nitroamidodiphenylsulfid wurde 1 Mol. Benzaldehyd zugegeben und die Lösung etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die Benzalverbindung bildet gelbe Blättchen. Sie schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 113°. Eine Probe wurde mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wobei Spaltung in Benzaldehyd und p.p′-Nitroamidodiphenylsulfid eintrat. Das Erhitzen setzt man so lange fort, bis der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden ist und fällt alsdann das Amin aus der sauren Lösung mit Ammoniak aus. Der Schmelzpunkt des Amins lag bei 142½°.

Mikr. B.: Die Benzalverbindung schmilzt und erstarrt glatt. Nicht kr. fl.

---

[1]) B. 29, 2365.

[2]) Siehe S. 26.

b) Cinnamyliden-p.p'-amidonitrodiphenylthioäther.

Diese Verbindung kristallisiert ebenfalls in gelben Blättchen und schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 134°.

Mikr. B.: Beim Aufschmelzen sintern die Kristalle langsam zusammen; ein Teil der Substanz schmilzt amorph. In der Schmelze schwimmen feste Kristalle, die bei etwas höherer Temperatur schmelzen. Nicht kr. fl.

Analyse:

0,1490 g Substanz gaben 0,3800 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.
0,0944 g Substanz gaben bei 11° und 742 mm 6,5 ccm N.

Für die Formel $C_{21}H_{16}O_2N_2S$

berechnet:	C = 70,0 %	gefunden: 69,6 %
	H = 4,5 %	4,7 %
	N = 7,8 %	8,1 %

c) Anisal-p.p'-amidonitrodiphenylthioäther.

Molekulare Mengen von p.p'-Nitroamidodiphenylthioäther und Anisaldehyd wurden in alkoholischer Lösung kondensiert. Es bilden sich gelbe Blättchen, die in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Aus Benzol und Petroläther umkristallisiert, schmilzt die Anisalverbindung bei 161°.

Mikr. B.: Der Körper schmilzt glatt auf und erstarrt ebenso; nicht kr. fl.

d) p-Aethoxybenzal-p.p'-amidonitrodiphenylthioäther.

Diese Verbindung kristallisiert aus verdünntem Alkohol in hellbraunen Kristallen. Schmelzpunkt 138°.

Mikr. B.: Die p-Aethoxybenzalverbindung schmilzt glatt auf und erstarrt ebenso. Nicht kr. fl.

e) p-Nitrobenzal-p.p'-amidonitrodiphenylthioäther.

Man fügt zu der Lösung von 1,2 g p.p'- Nitroamidodiphenylthioäther in 10 ccm heißem Alkohol die heiße Lösung von 0,8 g p-Nitrobenzaldehyd in 4 ccm Alkohol und erwärmt auf dem Wasserbade etwa 10 Minuten. Beim Erwärmen scheidet sich die p-Nitrobenzalverbindung bereits aus. Aus Amylacetat umkristallisiert, bildet sie gelbbraune, undeutliche Kristalle. Schmelzpunkt 168½°. Sie ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerlöslich in Alkohol und Petroläther.

Mikr. B.: Die Verbindung ist nicht kr. fl.

2. Diazotierung des p.p′-Nitroamidodiphenylthioäthers und Kuppelung mit Phenol.

Man löst 1,5 g Nitroamidodiphenylthioäther in einem Gemisch von 2 g konz. Schwefelsäure und 20 g Wasser bei Wasserbadtemperatur und läßt alsdann erkalten. Das Sulfat kristallisiert dabei in farblosen Nadeln aus. Nachdem man das Amin mit einer Lösung von 1 g Natriumnitrit in 8 ccm Wasser diazotiert hat, läßt man die Diazolösung in eine alkalische, mit Eis gekühlte Lösung von 0,7 g Phenol in 20 g Wasser einlaufen. Durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wird der Oxyazokörper in braunen Flocken erhalten:

$$HO.C_6H_4.N:N.C_6H_4.S.C_6H_4.NO_2.$$

Er ist löslich in heißem Alkohol und kann daraus mit Wasser gefällt werden.

a) Acetylierung des Oxyazokörpers.

0,1 g Oxyazokörper wurde mit 8 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und die Lösung etwa 6 Stunden am Rückflußkühler schwach zum Sieden erhitzt. Das aus Essigsäureanhydrid durch Ausspritzen mit Wasser erhaltene Acetylderivat schmilzt bei 156° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit karminroter Farbe.

Mikr. B.: Das Acetylderivat bildet hellbraune undeutliche Kristalle, schmilzt nicht glatt und erstarrt langsam. Nicht kr. fl.

b) Benzoylierung des Oxyazokörpers.

Durch Benzoylierung des Oxyazokörpers erhielt ich einen Körper, der in Amylacetat gelöst und mit Petroläther gefällt bei 168° schmilzt und sich in konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls mit karminroter Farbe löst.

Mikr. B.: Das Benzoylderivat schmilzt nicht glatt auf und erstarrt nur langsam. Nicht kr. fl.

C. Derivate des Diphenylamins.

I. Kondensation von p-Monoamidodiphenylamin mit Aldehyden.

Die Benzalverbindung des Monoamidodiphenylamins ist bereits bekannt. Sie ist von Heuke[1]) dargestellt worden und ist nicht kristallinisch flüssig. Die Anisal- und p-Aethoxybenzalverbindung hat Froehlich[2]) untersucht. Er fand, daß das p-Aethoxybenzal-p-amidodiphenylamin monotrop kristallinisch flüssig ist. Da anzunehmen war, daß auch andere Aldehyde kristallinisch flüssige Verbindungen geben könnten, so kondensierte ich das p-Amidodiphenylamin noch mit Zimtaldehyd und p-Nitrobenzaldehyd.

1. Cinnamyliden-p-amidodiphenylamin.

$C_6H_5.CH:CH.CH:N.C_6H_4.NH.C_6H_5$.

0,3 g Amin wurden in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Zimtaldehyd kondensiert. Die Verbindung kristallisiert aus Alkohol in schönen gelben Kristallen und schmilzt bei $143\frac{1}{2}^0$.

Mikr. B.: Die Verbindung kristallisiert in gelben Blättchen, schmilzt glatt auf und erstarrt langsam. Amorphe Tropfen bleiben lange unterkühlt, auch in Gegenwart fester Kristalle. Beim Anwärmen wachsen diese weiter in die amorphe Schmelze hinein. Nicht kr. fl.

2. p-Nitrobenzal-p-amidodiphenylamin.

$NO_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.NH.C_6H_5$.

Man fügt zu der Lösung von 0,5 g p-Amidodiphenylamin in 5 ccm Alkohol eine Lösung von 0,4 g p-Nitrobenzaldehyd in 5 ccm Alkohol und erwärmt etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade. Auf Zusatz von etwas Wasser fällt die Nitrobenzalverbindung in schönen

[1]) A. 225, 189.

[2]) Dissertation Halle 1910.

roten Blättchen aus. Mehrmals aus Alkohol umkristallisiert schmilzt sie bei 175°.

Mikr. B.: Die Verbindung schmilzt glatt auf und erstarrt ebenso. Nicht kr. fl.

II. Kondensation von p.p′-Diamidodiphenylamin mit Aldehyden.

Jacobson[1]) hat das Dibenzal-p.p′-diamidodiphenylamin bereits dargestellt. Ich habe dasselbe auf kristallinisch flüssige Eigenschaften hin untersucht und gefunden, daß es nicht kristallinisch flüssig ist.

1. Di-Cinnamyliden-p.p′-Diamidodiphenylamin.

$C_6H_5.CH:CH.CH:N.C_6H_4.NH.C_6H_4.N:CH.CH:CH.C_6H_5$

1 g p.p′-Diamidodiphenylamin wurde in alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Zimtaldehyd kondensiert. In der Wärme fällt bereits die Zimtaldehydverbindung aus. Aus Chloroform und Petroläther kristallisiert die Verbindung in gelbgrünen Blättchen; Schmelzpunkt 224°.

Mikr. B.: Beim Schmelzen der frischen Kristalle schießt die feste Phase in die Schmelze hinein (? zweite feste Form). Die einmal ganz aufgeschmolzenen und wieder erstarrten Tropfen schmelzen glatt. Nicht kr. fl.

Analyse:

0,1104 g Substanz gaben bei 21° und 762 mm 9,50 ccm N.
0,1172 g Substanz gaben bei 20° und 761 mm 9,95 ccm N.

Für die Formel $C_{30}H_{25}N_3$

berechnet:	gefunden:	I	II
N = 9,8 %		10,0 %	9,9 %

2. Dianisal-p.p′-diamidodiphenylamin.

$CH_3O.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.NH.C_6H_4N:CH.C_6H_4.OCH_3.$

2 g Amin wurden mit 2,4 g Anisaldehyd in alkoholischer Lösung kondensiert. Die Dianisalverbindung kristallisiert aus Amylacetat in olivgrünen Blättchen. Schmelzpunkt 239°. In Eisessig löst sie sich, unter Zersetzung, mit blutroter Farbe auf.

Mikr. B.: α) Ohne Deckglas: Beim Anwärmen tritt Bewegung der Kristalle ein (? zweite feste Form). Die Verbindung schmilzt direkt amorphflüssig. Beim Erkalten erscheint die kristallinische Flüssigkeit als Tropfen mit hübschen Farb-

[1]) A. 303, 365.

ringen und verzerrten schwarzen Kreuzen. Dann folgt die feste Phase, die beim Wiederanheizen glatt amorph schmilzt.

β) Mit Deckglas: Kristallinische Flüssigkeit und feste Phase kommen sehr rasch hintereinander. Monotrop kr. fl.

Analyse:

0,1504 g Substanz gaben bei 21° und 761 mm 12,9 ccm N.
0,1666 g Substanz gaben bei 22° und 761 mm 14,5 ccm N.

Für die Formel $C_{28}H_{25}O_2N_3$

berechnet:	gefunden:	I	II
N = 9,65 %		9,9 %	9,9 %

3. Di-p-Aethoxybenzal-p.p′-diamidodiphenylamin.

$C_2H_5O.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.NH.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.OC_2H_5.$

Zu der alkoholischen Lösung von 0,5 g Diamin fügt man die alkoholische Lösung von 2 Mol. p-Aethoxybenzaldehyd und erwärmt die Lösungen zusammen etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade. Das Di-p-Aethoxybenzal-p.p′-diamidodiphenylamin, kristallisiert aus Benzol in grüngelben Blättchen. Bei 223° sintert der Körper und schmilzt bei 225° zur klaren Schmelze.

Mikr. B.: Die Verbindung ist enantiotrop kr. fl. Die kristallinische Flüssigkeit bildet Schlieren und hat ein geringes Existenzgebiet.

4. Di-p-Nitrobenzal-p.p′-diamidodiphenylamin.

$NO_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.NH.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.NO_2.$

Man löst 1 g p.p-′Diamidodiphenylamin und 1,5 g p-Nitrobenzaldehyd (2 Mol.) in Alkohol auf und erwärmt das Gemisch beider Lösungen 15 Minuten lang auf dem Wasserbade. Das Kondensationsprodukt löst sich in Aceton mit blutroter Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser kristallinisch aus. Es bildet sepiabraune Kriställchen mit metallischem Oberflächenglanz und schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 214°. Die Verbindung ist in Alkohol schwer löslich.

Mikr. B.: Mit Deckglas: Beim Anheizen der Kristalle tritt Bewegung und Änderung der Polarisationsfarbe ein. Aus der amorphen Schmelze schießen Nadeln heraus, die höher schmelzen. Beim Abkühlen erscheint kristallinische Flüssigkeit in strukturlosen Schlieren, in welcher auch die langen Nadeln weiterwachsen. Die ursprünglichen festen Kristalle aus kristallinischer Flüssigkeit sind scheinbar nicht identisch mit den langen Nadeln. Ein Weiterwachsen der einen festen Form zur anderen wurde nicht beobachtet. Beide Phasen schmelzen direkt amorph. Monotrop kr. fl.

Analyse:

0,1386 g Substanz gaben 0,3400 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.
0,1240 g Substanz gaben bei 13° und 760 mm 15,6 ccm N.

Für die Formel $C_{26}H_{19}O_4N_5$

berechnet:	C = 67,1 %	gefunden:	66,9 %
	H = 4,1 %		4,1 %
	N = 15,1 %		15,0 %

Der Versuch, das Dianisaldiamidodiphenylamin in ein Nitrosamin überzuführen, mißlang, da Zersetzung eintrat. Froehlich[1]) hat ebenfalls vergeblich versucht, ein Nitrosaminderivat vom p-Aethoxybenzal-p-amidodiphenylamin herzustellen.

[1]) Dissertation Halle 1910, S. 62.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Sommersemester 1912 bis Anfang Sommersemester 1914 im Laboratorium des Chemischen Institus der Universität Halle auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Vorländer ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Vorländer für die stets bereitwillige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Friedrich Heinrich Weber, bin als Sohn des Architekten Ludwig Friedrich Weber am 11. August 1891 in Darmstadt geboren. Dort besuchte ich die Mittelschule und Ludwigs-Oberrealschule, die ich Ostern 1910 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Zunächst studierte ich 3 Semester an der Großherzoglichen Technischen Hochschule zu Darmstadt. Hier bestand ich am 10. Oktober 1911 mein Verbandsexamen. Im Winter-Semester 1911/12 studierte ich an der Universität in Straßburg und von Sommer 1912 bis Ende des Winter-Semesters 1913/14 an der Universität Halle. Hier bestand ich am 27. Mai 1914 die Doktorprüfung.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Darmstadt: D'Ans, Dieffenbach, Dingeldey, Finger, Goldstein, Kolb, Lepsius, Moldenhauer, Schering, Staedel, Wöhler.

In Straßburg: Rose, Straus, Thiele, Wedekind.

In Halle: Boeke, Dorn, Krueger, Menzer, Schenk, Schlüter, Schulze, Vorländer.

Ihnen allen bin ich zu großem Danke verpflichtet.